

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-287462

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl. B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 2000-108453

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.2000

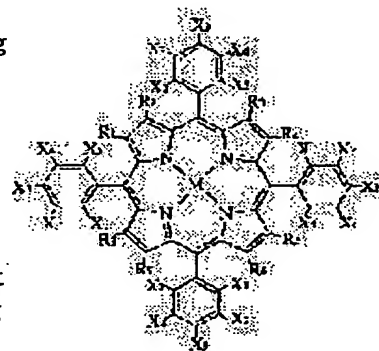
(72)Inventor : SASA NOBORU

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additionally writing type optical information recording medium, on which a highly sensitive optical recording in blue light region can be realized and the record reproduction wavelength can deal with 400 to 500 nm.

SOLUTION: This optical information recording medium has a recording layer including a porphyrin compound represented by formula (1), wherein respective substituents are following groups. X1 to X5 represent one or more fluorine atoms and/or substituents having fluorine atoms, R1 to R8 represent respectively and independently hydrogen atoms, halogen atoms, nitro groups, cyano groups, hydroxyl group, carboxyl groups, substituted or non-substituted alkyl groups, alkoxy groups, aryl groups, amino groups and acyl groups. M is at least one trivalent or quadrivalent metal selected from the group consisting of an (OR₉)_p, an (OSiR₁₀R₁₁R₁₂)_q, an (OPOR₁₃R₁₄=p)_r and an (OCOR₁₅)_s, wherein R₉ to R₁₅ represent independently hydrogen atoms, substituted or non-substituted aliphatic and aromatic hydrocarbon groups and p, q and r, and s are integers from 1 through 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-287462

(P2001-287462A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108453 (P2000-108453)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 笹 登

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

Fターム(参考) 2H111 EA03 FA01 FA12 FB42

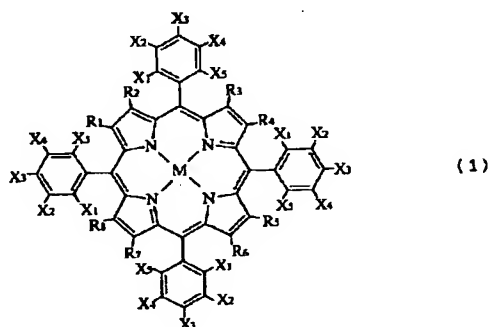
5D029 JA04

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 青色光領域において高感度な光記録が可能であり、記録再生波長が400～500 (nm) にも対応可能な追記型光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 記録層が下式 (1) で表されるポルフィリン化合物を含有するものであることを特徴とする光情報記録媒体。



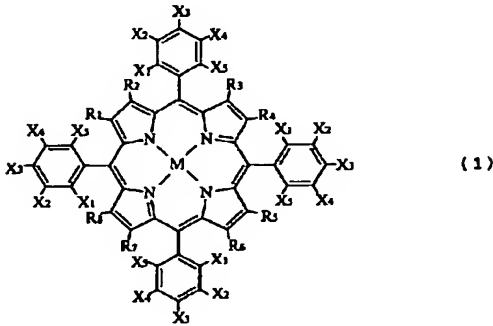
換基。R₁～R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、アシル基。Mは (OR₉) p、(OS i R₁₀R₁₁R₁₂) q、(OPOR₁₃R₁₄) r 及び (OCOR₁₅) s (R₉～R₁₅は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、芳香族炭化水素基、p、q、r、s は1～2の整数) よりなる群から選ばれた少なくとも1つを有する3価もしくは4価の金属。

前式中、各置換基は、以下の基である。X₁～X₅はその1つ以上がフッ素原子及び/又はフッ素原子を有する置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録層が少なくとも下式(1)で表されるポルフィリン化合物を含有するものであることを特徴とする光情報記録媒体。

【化1】



前式中、各置換基は、以下の基である。X₁～X₅はその1つ以上がフッ素原子及び／又はフッ素原子を有する置換基。R₁～R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基。Mは(OR₉)p、(OSiR₁₀R₁₁R₁₂)q、(OPOR₁₃R₁₄)r及び(OCOR₁₅)s(R₉～R₁₅は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、芳香族炭化水素基、p、q、r、sは1～2の整数)よりなる群から選ばれた少なくとも1つを有する3価もしくは4価の金属。

【請求項2】 前式(1)のMがシリコン原子であることを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 基板上に主として請求項1又は2に記載のポルフィリン化合物からなる記録層を少なくとも有し、かつ記録再生波長が400～500(nm)であることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項4】 反射層が記録層に順次積層されたものであることを特徴とする請求項3記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的に情報の記録、再生が行われる追記型光情報記録媒体に関するものであり、特にポルフィリン化合物誘導体を記録層として用いる光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光情報記録媒体に対して記録、再生を行うレーザ光としては、赤～赤外領域のものが用いられ、これに対応した記録媒体が広く普及している。例えば、追記型の光情報記録媒体のようなユーザーによる書き込みが可能であるディスク状光情報記録媒体(CD-R、DVD-R)もその一例である。この追記型光情報記録

媒体は、基板上に例えば有機色素等よりなる記録層が形成された構成とされ、通常、ヒートモードで記録が行われる。すなわち、記録層にレーザ光を照射すると、有機色素の光吸収によって光のエネルギーが熱に変換され、この発生した熱によってビットが形成される。そして、このビットは、レーザ光を照射したときの、当該ビットが形成された部分と形成されていない部分との位相変化に基づく反射率の差によって検出される。

【0003】 従来のレーザ波長で記録再生し、記録密度を増加させるためには、いわゆる超解像の様な工夫が必要である。しかし、近年青色光領域の半導体レーザの実用化が実現可能となりつつあり、このような超解像等の工夫なしで記録情報量を増加させることが可能となりつつある。青色光領域対応の半導体レーザの発振波長は400～450nmとなる見込みであり、記録材料もこれに合わせて短波長化する必要がある。通常、最大吸収波長が350～450(nm)程度にある有機材料は、一般に分子骨格が小さいため、分子吸光係数も低く、分子吸光係数10万を越える材料はほとんどない。また、一般に溶解性も十分なものが少ない。

【0004】 前記課題を解決し得る材料の1つとして、ポルフィリン誘導体がある。ポルフィリン誘導体は、中心金属に原子団が配位した構造の金属錯体であり、最低38個のπ電子を含む(このπ電子の数は置換基によって増加する)。このポルフィリン誘導体では、分子吸光スペクトルにおいて、その16員環(18個π電子系)に由来した、ソーレー帯(S帯)と称される吸収帯を短波長側に有している。このソーレー帯は、10万以上の非常に大きな分子吸光係数を有しており、この大きな吸収帯を利用することで青色光領域での高感度な光記録が可能である。400～500(nm)、とりわけ400～450(nm)で記録再生可能な材料としてポルフィリン誘導体があるが、多くのポルフィリン誘導体は400～450(nm)という短波長には対応できない。

【0005】 ポルフィリン誘導体を用いた短波長記録媒体としては、

(1) 特開平7-304256:ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子よりなる光情報記録媒体。

(2) 特開平7-304257:ポルフィリン誘導体と配位能を持つ分子化合物及び高分子よりなる光情報記録媒体。

前記光情報記録媒体は、いずれも短波長領域での波長整合性を目的としたものであるが、その記録波長は480～490(nm)であり、今後実用化され则认为られる400～450(nm)の記録再生波長には全く適合できないし、また、これらはポルフィリン誘導体の中心金属に配位能を有する分子化合物、又は配位能を持つ分子構造を側鎖に有する高分子を配位させ、これによって

分子吸光係数を増加させるとともに、ソーレー帯の吸収波長を長波長側にシフトさせることに主眼がおかれている。また、前記公開公報の発明においては、基本的にポルフィリン誘導体として、テトラフェニルテトラベンズポルフィリンが用いられている。テトラフェニルテトラベンズポルフィリンは吸収波長が470 (nm) 近傍にあるため、400~450 (nm) に発振波長を持つ半導体レーザーで記録再生できない。そのため実施例に記載の記録は、Ar レーザ (波長は488 (nm)) により行われている。

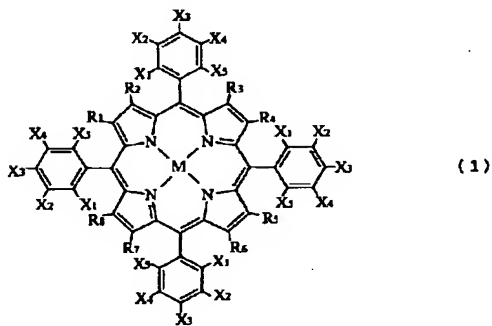
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、記録再生波長400~500 (nm)、とりわけ400~450 (nm) という短波長域にも対応可能な追記型光情報記録媒体を提供することをその課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために、本発明は以下のような技術的手段を採用することを特徴とするものである。本発明の第1は、記録層が少なくとも下式(1)で表されるポルフィリン化合物を含むものであることを特徴とする光情報記録媒体に関する。

【化2】



前式中、各置換基は、以下の基である。X₁~X₅はその1つ以上がフッ素原子及び／又はフッ素原子を有する置換基。R₁~R₈はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基。Mは(OR₉) p、(OSiR₁₀R₁₁R₁₂) q、(OPOR₁₃R₁₄) r及び(OCOR₁₅) s (R₉~R₁₅は独立に水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族、芳香族炭化水素基、p、q、r、sは1~2の整数) よりなる群から選ばれた少なくとも1つを有する3価もしくは4価の金属。

【0008】本発明の第2は、ポルフィリン化合物が前

式(1)のMがシリコン原子であることを特徴とする前記第1の光情報記録媒体に関する。本発明の第3は、基板上に主として前記第1又は2に記載のポルフィリン化合物誘導体からなる記録層を少なくとも有し、かつ記録再生波長が400~500 (nm) であることを特徴とする光情報記録媒体に関し、反射層を有さないROM非互換メディア構造として適用するものである。本発明の第4は、反射層が記録層に順次積層されたものであることを特徴とする前記第3の光情報記録媒体に関するものであり、反射層を有するDVD-R、CD-RなどのROM互換メディア構造として適用するものである。

【0009】本発明の光情報記録媒体は、例えば図1、あるいは図2に示した様な構造を有するものである。図1は反射層を有するDVD-R、CD-RなどのROM互換メディア構造であり(高反射率タイプ)、基板1上に記録層2及び反射層3を順次成膜してなるものである。図2は反射層を有さないROM非互換メディア構造であり(低反射率タイプ)、基板1上に記録層2を形成してなるものである。これら光情報記録媒体では、記録層2にレーザー光5を照射することによって発生する熱によってピットを形成する、ヒートモード方式によって記録が行われる。

【0010】以下、本発明の光情報記録媒体の構造について説明する。反射層を有するDVD-R、CD-RなどのROM互換メディア構造の場合、再生信号は反射層による記録層内での多重反射によって得られるため、ROMメディアとの反射率互換性を持たせるためには、記録層材料の複素屈折率の実部が大きく、虚部が小さいことが要求される。したがって、記録再生波長は、有機材料の最大吸収波長よりも長波長側へずれた、いわゆる吸収スペクトルのすそに位置しなければならない。この屈折率最大波長近傍に記録再生波長を適合させる理由は、記録が基本的には記録材料の記録前後での屈折率変化によって行われているため、未記録時の色素の屈折率が高い波長領域を使うことが好ましいことと、また最大屈折率波長近傍は、吸収スペクトルのすそに位置することになり、追記型光情報記録媒体の場合、高反射率化、すなわちROMとの互換性という大きな特徴をだせることにある(高変調度と高反射率が両立できる)。この最大吸収波長と最大屈折率波長のずれ量は、吸収帯の幅や吸収係数の大小で変化するが、青色レーザー領域においては、おおむね20~40 (nm) 程度である。通常は、最大屈折率波長では、複素屈折率の虚部が大きすぎて高反射率化が困難になるため、最大屈折率波長よりもおよそ数十nm程度長波長側へシフトした波長が、最適記録再生波長となる。したがって、ROM互換メディア構造の場合、記録材料の溶液、あるいは膜での吸収スペクトルの最大吸収波長は、記録再生波長よりもおよそ30~70 (nm) 程度短波長にあることが好ましい。

【0011】一方、反射層を有さないROM非互換メデ

シア構造の場合、再生信号は主に記録層と基板界面の界面反射によって得られるため、反射率を大きくするためには、記録層材料の複素屈折率の実部が大きいことが要求される。したがって、ROM非互換メディア構造の場合は、記録材料の溶液、あるいは膜での吸収スペクトルの最大吸収波長は、ほぼ記録再生波長近傍にあればよいが、現状では開発・量産される青色レーザ波長が確定していないためより短波長化できる材料を見つけ出す必要がある。なぜなら、ポルフィリン誘導体では、短波長化させることは非常に困難であるが、長波長化させることは比較的容易であるからである。したがって、記録層材料をいかに短波長へ対応させるかが重要な課題である。

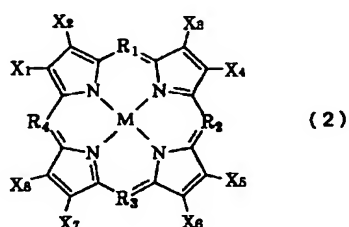
【0012】ところで、前式(1)のポルフィリン化合物のように、メソ位炭素に置換基が導入されると、メソ位が炭素であるため、メソ位が窒素であるテトラアザポルフィリンに比べて隣接置換基の立体障害性によって、非常に歪みやすいという性質をもっている。そのため置換基による立体障害性が大きくなれば、歪みによるHOMOの不安定化が大きくなり最大吸収波長が長波長化してしまうため、テトラフェニルポルフィリン(前式

(1)で $X_1 \sim X_5$ がすべて水素原子)は溶液又は膜スペクトルの最大吸収波長が一般的に450(nm)以下とされない。したがってROM互換メディア構造における最適記録再生波長は、470~490(nm)程度となり、これより短波長の記録再生波長に適合させることが困難である。

【0013】また、テトラフェニルポルフィリンよりも短波長の吸収帯を有するポルフィリン誘導体としては、下式(2)において $R_1 \sim R_4$ が全て炭素原子で、かつ $X_1 \sim X_8$ がアルキル基であるポルフィリンがあるが、この化合物はテトラフェニルポルフィリンに比べて溶解性が低く、また膜化した場合に非常に結晶化を起こしやすいという欠点がある。

【0014】

【化3】



〔前式中、 $R_1 \sim R_4$ 及び $X_1 \sim X_8$ は、前式(1)と同じ〕

【0015】前記前式(2)において $R_1 \sim R_4$ が全て炭素原子で、かつ $X_1 \sim X_8$ がアルキル基であるポルフィリン化合物誘導体は、テトラフェニルポルフィリンに比べて合成が容易でない。またMが2個の水素原子、もしくは軸配位子を持たない金属原子の場合、溶液スペクトル

に対して膜スペクトルは吸収帯が広がり、また最大吸収波長は長波長化する。そのため、最適記録再生波長が長波長化し、400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という短波長領域での記録再生が困難となる。そこで本発明者は、鋭意検討の結果、前式(1)において $X_1 \sim X_5$ のうち、1つ以上がフッ素原子及び/又ははフッ素原子を有する置換基であり、Mは軸配位子を有する3価もしくは4価の金属原子であるポルフィリン化合物誘導体が、一般的なポルフィリン化合物に比べて、溶解性が高く良好な膜が形成可能で、膜状態で短波長に対応可能であり、高屈折率(高分子吸光係数)も有することを見出し、400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という短波長領域でも記録再生可能となることを見出したものである(前記本発明の第1)。

【0016】前式(2)において、未置換のアルキル基、及び未置換のアルコキシ基中のアルキル基としては、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基があげられ、置換アルキル基、及び置換アルコキシ基中の置換アルキル基としては、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシ置換アルキル基；カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基等のカルボキシ置換アルキル基；2-シアノエチル基、シアノメチル基などのシアノ置換アルキル基；2-アミノエチル基などのアミノ置換アルキル基；2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-クロロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基などのハロゲン原子置換アルキル基；ベンジル基、p-クロロベンジル基、2-フェニルエチル基などのフェニル置換アルキル基；2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-(n)プロポキシエチル基、2-(iso)プロポキシエチル基、2-(n)ブトキシエチル基、2-(iso)ブトキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、2-メトキシプロピル基等のアルコキシ置換アルキル基；2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(iso)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)ブトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(iso)ブトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシ)エチル基等のアルコシアルコキシ置換アルキル基；アリルオキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-ベンジロキシエチル基等の置換アルキル基；2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-(n)ブチリルオキシエチル基、2-(iso)ブチリルオキシエチル基、2-トリフルオロアセチルオキシエチル基等のアシルオキシ置換アルキル基；メトキシカル

ボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、(n)プロボキシカルボニルメチル基、(iso)プロボキシカルボニルメチル基、(n)ブトキシカルボニルメチル基、(iso)ブトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、フルフリルオキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルメチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-(n)プロボキシカルボニルエチル基、2-(iso)プロボキシカルボニルエチル基、2-(n)ブトキシカルボニルエチル基、2-(iso)ブトキシカルボニルエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)エチル基、2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-フルフリルオキシカルボニルエチル基等の置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル置換アルキル基；2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2-エトキシカルボニルオキシエチル基、2-(n)プロボキシカルボニルオキシエチル基、2-(iso)プロボキシカルボニルオキシエチル基、2-(n)ブトキシカルボニルオキシエチル基、2-(iso)ブトキシカルボニルオキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ)エチル基、2-ベンジルオキシカルボニルオキシエチル基、2-フルフリルオキシカルボニルオキシエチル基等の置換もしくは非置換のアルコキシカルボニルオキシ置換アルキル基；フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等のヘテロ環置換アルキル基等が挙げられる。

【0017】また、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等があげられる。アルキル基及びアルコキシ基中のアルキル基の具体例としては、例えば、次のものが挙げられる。なお、これらのアルキル基は、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、n-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基等の一級アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1

イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-プロピル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基；tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミル基、tert-オクチル基等の三級アルキル基；シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0018】またアリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ジ(tert-ブチル)フェニル基、ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、トリメトキシフェニル基、ブトキシフェニル基等が挙げられる。またこれらのアリール基はハロゲン等の置換基で置換されていてもよい。

【0019】具体的にMとしては、Al、Ti、Si、Ge、Sn等がある。

【0020】以下本発明で用いることのできる各層構成材料について説明する。

《記録層》記録層は基本的に前記の特定ポルフィリン誘導体からなるが、必要に応じて、例えばポリメチン色素、スクアリウム系、コロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などを適宜混合して用いても良い。また上記染料中に金属、金属化合物、例えばIn、Te、Bi、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cdなどを分散混合、あるいは積層の形態で用いることもできる。さらに、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料、もしくはシランカップリング剤などを分散混合して用いてもよいし、あるいは特性改良の目的で、安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒で用いることができる。

【0021】記録層の形成に塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶媒に溶解させて、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング及び、スピンコーティングなどの慣用のコーティング法によって行われるが、本発明の性格上スピンコーティングが最も好ましい。有

機溶媒としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、あるいは、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、メトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などを用いることができる。記録層の膜厚は、 $100\text{Å} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $200\text{Å} \sim 2000\text{Å}$ が適当である。

【0022】《基板》基板の必要特性としては、基板側より記録・再生を行う場合のみ使用レーザ光に対して透明でなければならない。記録層側から記録・再生を行う場合は透明である必要はない。基板材料としては例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、あるいはガラス、セラミック、金属などを用いることができる。なお、基板を1層しか用いない場合、あるいは基板2枚をサンドイッチ状で用いる場合は請求項に記載の第1の基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、さらにアドレス信号などのプレフォーマットが形成されている必要がある。

【0023】《中間層》下引き層等を含め基板、記録層、反射層、保護層以外に設けられた層をここでは中間層と呼ぶことにする。この中間層は(a)接着性の向上、(b)水、又はガスなどのバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板や記録層の保護、(f)案内溝・案内ピット・プレフォーマット等の形成などを目的として使用される。(a)の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子物質、及びシランカップリング剤などを用いることができ、(b)及び(c)の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えば SiO_2 、 MgF_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 TiN 、 SiN など金属、又は半金属、例えば Zn 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Au 、 Ag 、 Al などを用いることができる。また(d)の目的に対しては金属、例えば Al 、 Ag 等や、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料等を用いることができ、(e)及び(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性

樹脂等を用いることができる。下引き層の膜厚は $0.01 \sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 10\mu\text{m}$ が適当である。

【0024】《保護層・基板表面ハードコート層》保護層、又は基板表面ハードコート層は(a)記録層(反射吸収層)を傷、ホコリ、汚れ等から保護する、(b)記録層(反射吸収層)の保存安定性の向上、(c)反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができる。また無機材料として、 SiO 、 SiO_2 なども用いることができ、有機材料として、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロプレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち保護層、又は基板表面ハードコート層に最も好ましい物質は、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層、又は基板表面ハードコート層の膜厚は、 $0.01 \sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 10\mu\text{m}$ が適当である。本発明において、前記下引き層、保護層、及び基板表面ハードコート層には、記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

【0025】《金属反射層》反射層は単体で高反射率の得られる、腐食されにくい金属、半金属等が挙げられ、材料例としては Au 、 Ag 、 Cu 、 Cr 、 Ni 、 Al などが挙げられ、好ましくは短波長においても高反射率化が達成できる Ag 、 Al がよい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。また、誘電体の多層膜を利用しても良い。膜形成方法としては、蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては $50 \sim 3000\text{Å}$ 、好ましくは $100 \sim 1000\text{Å}$ である。

【0026】《接着層》接着層はDVD系メディアで見られるように、薄い基板を2枚張り合わせる際、必要となる。本発明で特に好ましいのは、ホットメルト型(熱溶融型)接着剤、もしくは紫外線硬化型接着剤である。紫外線硬化型接着剤は、紫外線照射によってラジカル重合が開始して硬化する接着剤である。その組成は、一般的に(1)アクリル系オリゴマー、(2)アクリル系モノマー、(3)光重合開始剤、(4)重合禁止剤からなるもので、オリゴマーはポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系アクリル酸エステル等で、光重合開始剤はベンゾフェノン、ベンゾインエーテル等が使用できる。ホットメルト接着剤は液状接着剤が溶剤揮散や反応によって硬化し接着力が発現するのに対し、常温固体の熱可塑性樹脂が熱溶融、冷却固化の物理変化で接着力が発現するものである。ホットメルト接着剤は、EVA、

ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系等を用いることができる。

【0027】

【実施例】以下本発明の実施例を述べる。

実施例1

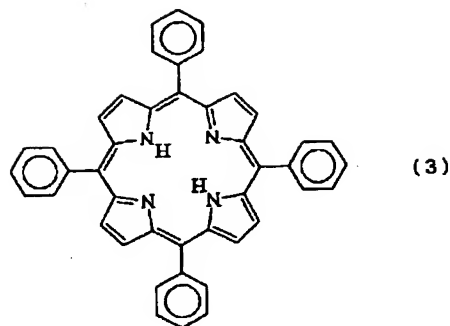
ポルフィリン化合物誘導体として、下式(6)で示される化合物のクロロホルム中の溶液スペクトルを測定した(図3)。この結果、溶液スペクトルは非常にシャープであり、最大吸収波長は400(nm)以下で、青色レーザー領域での記録再生に非常に適した材料であることがわかる。また、比較例として下式(3)で示される化合物と下式(4)で示される化合物のクロロホルム中の溶液スペクトルを測定した(図4)。但し細線は下式(4)で示される化合物の溶液スペクトルを、太線は下式(3)で示される化合物の溶液スペクトルを示す。この結果、下式(3)で示される化合物と下式(4)で示される化合物は、溶液スペクトルの最大吸収波長が400(nm)以上で、400~450(nm)という青色レーザー領域での記録再生には適さない材料であることがわかる。

【0028】次に下式(6)で示される化合物をガラス基板上にスピンコート法によって薄膜を形成させた。この時の溶液スペクトルと薄膜スペクトルを図6に示す

(但し細線は薄膜スペクトルを、太線は溶液スペクトルを示す)。この結果、下式(6)で示される化合物は、溶液スペクトルと薄膜スペクトルがほぼ同じで、光記録媒体として400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という短波長域での記録再生に非常に適した材料であることがわかる。また比較例として、下式(5)で示される化合物をガラス基板上にスピンコート法によって薄膜を形成させた。この時の溶液スペクトルと薄膜スペクトルを図5に示す(但し細線は薄膜スペクトルを、太線は溶液スペクトルを示す)。この結果、下式(5)で示される化合物では、薄膜スペクトルは溶液スペクトルに対して長波長化し、また吸収帯のブロード化が起り、光記録媒体として400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という短波長域での記録再生には適さない材料であることがわかる。これらの結果から、本発明で用いるポルフィリン化合物誘導体が薄膜状態においても400~500nmの波長範囲で、とりわけ450nm以下の波長範囲においても記録再生が可能であることがわかった。

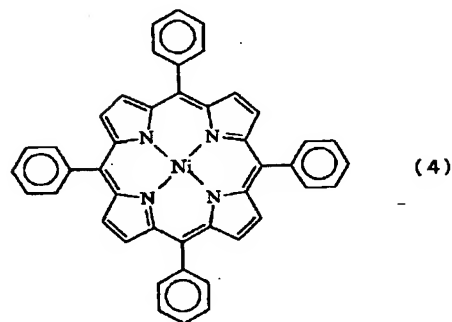
【0029】

【化4】



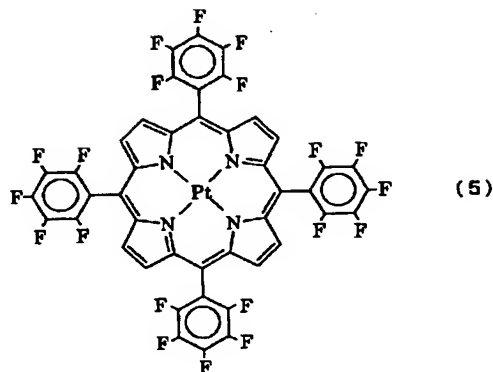
【0030】

【化5】



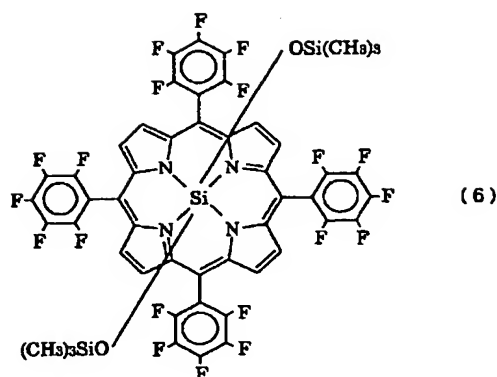
【0031】

【化6】



【0032】

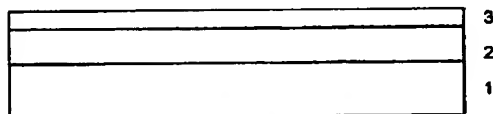
【化7】



【0033】実施例2

上記式(6)の化合物をガラス基板上に薄膜を形成させ、記録による反射スペクトルの変化を調べた。記録マーク生成の確認、及び記録マーク生成に伴う記録材料の反射スペクトルの測定には、図7で示すようにサンプル10に対して、SHGレーザ11、パルスジェネレータ12、音響光学変調器(AOM)13、光学顕微鏡14、顕微分光光度計15よりなる評価システムにより行った。なお、SHGレーザは日立金属社製の全固体SHGレーザICD420を用い、このレーザの波長は420nmであり、レーザの出力は約10mwである。このレーザ照射による記録に伴って、薄膜サンプルの反射率が初期反射率に対し、約65%となり、420nmの波長のレーザ光によって記録が可能であることが確認できた。これらの測定結果から、本発明で特定したポルフィリン化合物誘導体は、十分な溶解性を有し、400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という

【図1】



1:基板 2:記録層 3:反射層

レーザ、DVD-R材料とほぼ同等の分子吸光係数を有することがわかった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、青色光領域において高感度な光記録が可能であり、記録再生波長400~500(nm)、とりわけ400~450(nm)という短波長域にも対応可能な追記型光情報記録媒体が提供できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の光情報記録媒体(反射層を有するもの)の断面模式図である。

【図2】本発明の光情報記録媒体(反射層を有しないもの)の断面模式図である。

【図3】式(6)で示される化合物のクロロホルム中の溶液スペクトルを測定した図である。

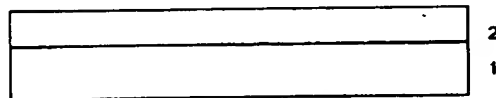
【図4】比較例として式(3)で示される化合物と式(4)で示される化合物のクロロホルム中の溶液スペクトルを測定した図である〔細線は式(4)で示される化合物の溶液スペクトル、太線は式(3)で示される化合物の溶液スペクトルを示す〕。

20 【図5】式(5)で示される化合物をガラス基板上にスピンコート法によって形成させた薄膜の薄膜スペクトルを示す図である(但し細線は薄膜スペクトル、太線は溶液スペクトルを示す)。

【図6】式(6)で示される化合物をガラス基板上にスピンコート法によって形成させた薄膜のスペクトルと溶液スペクトルを示す図である(但し細線は薄膜スペクトル、太線は溶液スペクトルを示す)。

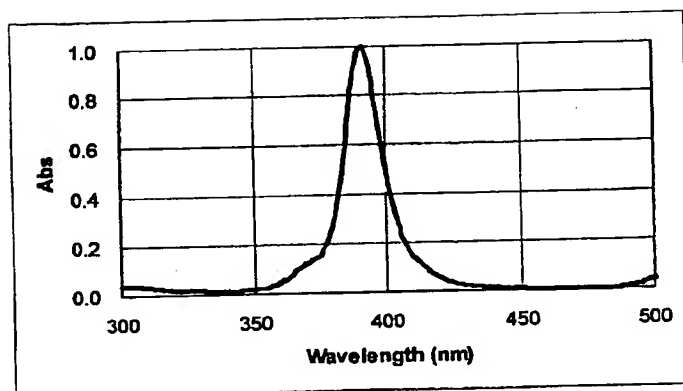
30 【図7】SHGレーザ11、パルスジェネレータ12、音響光学変調器(AOM)13、光学顕微鏡14、顕微分光光度計15よりなる評価システムを示す図である。

【図2】

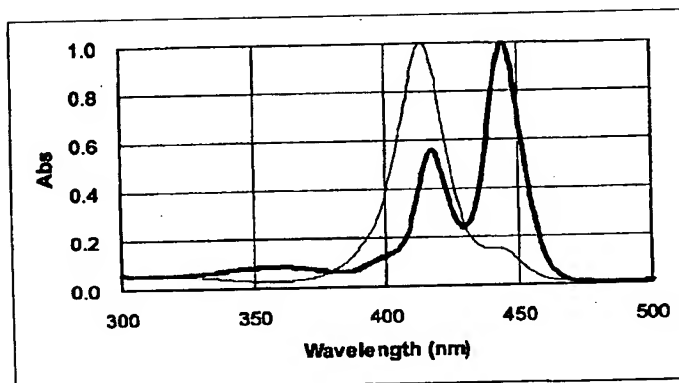


1:基板 2:記録層

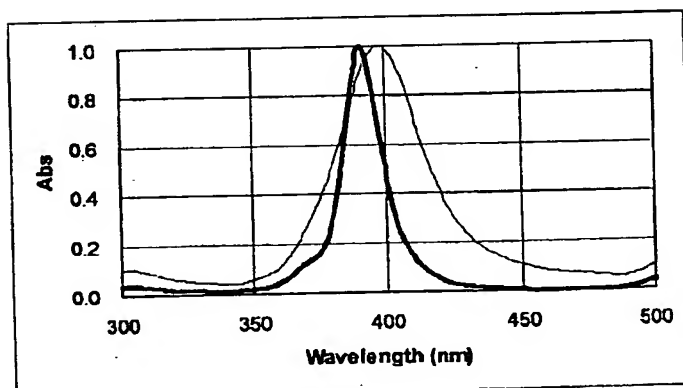
【図3】



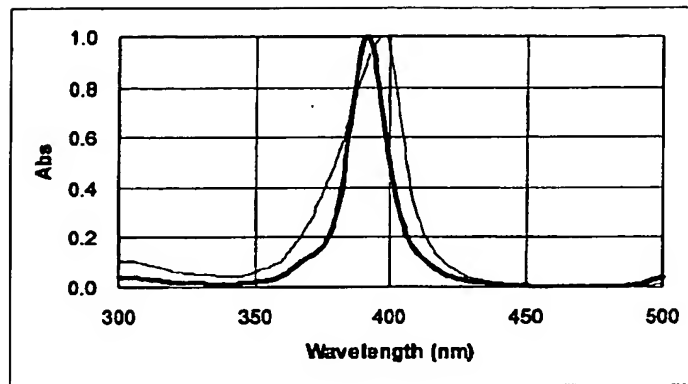
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

